

9-40

LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

N.os 39-40

15 de marzo de 1951

BOLETIN
DEL
INSTITUTO ESPAÑOL
DE OCEANOGRAFIA

JUN 26 1951

Núm. 39:

Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas.

Por M^a. DOLORES GARCIA-PINEDA

Núm. 40:

Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas.

Por M.^a JESUS DEL VAL y DOMINICA MONTEQUI



MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

- 6.—Fernando LOZANO: «Notas sobre la biología y biometría de la parrocha o sardina joven de Vigo (*Sardina pilchardus*)».
- 7.—Jose M.^a NAVAZ: «Nueva contribución al estudio de la anchoa de la costa vasca».
- 8.—Antonio ARÉVALO: «Estudio de la variación en la composición química del jurel, *Trachurus trachurus* (L.)».
- 9.—Fernando LOZANO: «Relación de una campaña de pesca de arrastre en pareja en la costa del Sáhara Español, y noticia sobre los otros tipos de pescas allí practicados».
- 10.—Francisco DE P. NAVARRO: «Los Clupeidos y la Anchoa de las costas españolas en el invierno 1947-1948. Observaciones biométricas y biológicas de los Laboratorios Oceanográficos».
- 11.—José M.^a NAVAZ: «Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)».
- 12.—Antonio FERNÁNDEZ DEL RIEGO: «Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)».
- 13.—M.^a Jesús DEL VAL y M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: «Ensayos de algas marinas industriales».
- 14.—Francisco POGGIO y María MARTÍN RETORTILLO: «Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta».
- 15.—Miguel OLIVER: «Contribución al estudio de la biometría y biología de la faneca, *Gadus luscus* (L.)».
- 16.—Juan Antonio SAMALEA: «Exploración del Banco del Xauen, accidente topográfico descubierto frente al Peñón de Vélez de la Gomera».
- 17.—Emma BARDÁN, F. DE P. NAVARRO y O. RODRÍGUEZ: «Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949)».
- 18.—Campañas del «XAUEN» en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.
- 19.—Luis BELLÓN y Emma BARDÁN DE BELLÓN: «Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias».
- 20.—José AMENGUAL-FERRAGUT: «Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya».
- 21.—M.^a Luisa GONZÁLEZ SABARIEGOS: «Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar».
- 22.—Buenaventura ANDREU: «Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander».
- 23.—Campañas del «MALASPINA» en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.

(Sigue en tercera página de la cubierta.)

EFFECTOS DEL LAVADO PREVIO EN LA EXTRACCION DE COMPONENTES UTILES DE LAS ALGAS PARDAS

por

M.^a DOLORES GARCIA-PINEDA

La recogida y preparación de la muestra en el estudio de las algas es de tal importancia que Sauvageau (1) atribuye los resultados distintos y contradictorios que se encuentran con frecuencia en los numerosos trabajos existentes de análisis de algas, más que a faltas y errores de los métodos analíticos, a que los materiales a estudiar se han recogido o preparado en condiciones mal definidas.

Al empezar nuestros estudios experimentales sobre algas (2) preparábamos las muestras, que nos eran remitidas de los laboratorios costeros, lavándolas con cuidado antes de secarlas y desmenuzarlas. Pronto observamos que las sustancias retiradas a las algas con este lavado podían no ser extrañas a ellas. Las algas, después de recolectadas, se lavaban en la costa con agua dulce y se dejaban secar lo suficiente para poderlas empaquetar. Es de suponer que este lavado se llevaba la arena, el agua del mar, que al evaporarse podía dejar un residuo salino sobre la superficie del alga, y, en general, toda la materia extraña a la misma planta. No obstante, las muestras recibidas llegaban a nosotros cubiertas de cristalizaciones blanquecinas. En esas cristalizaciones se podía ir parte del potasio del alga, del fósforo, del yodo y de la manita. En tal caso el contenido en estos componentes útiles debía ser distinto en las algas lavadas que en las sin lavar, o si no se trataba de sustancia del alga, sino de materia extraña, el exceso de cenizas encontrado en las algas sin lavar se debería únicamente a cloruro sódico, arena y otras impurezas no aprovechables. También cabía la sospecha de que este lavado pudie-

ra disolver algo de los coloides de las algas, la algina o la laminarina.

Convenía tener en cuenta el papel que desempeñan estos constituyentes en la biología del alga y las transformaciones que podían sufrir con la desecación, sus condiciones de solubilidad y, finalmente, hacer algunas determinaciones en una muestra sin lavar comparativamente con otras en la muestra lavada, para deducir de esta comparación el método operatorio más aconsejable.

De los componentes orgánicos de las algas pardas los de máxima importancia son la laminarina y la algina. Tseng (3), en su interesante trabajo sobre ficocoloides, incluido en la obra de Alexander *Colloid Chemistry*, deja claramente establecido el concepto actual del papel que estos compuestos desempeñan en la biología del alga. La laminarina es un carbohidrato de reserva parecido al almidón de las plantas terrestres, y la algina es el constituyente de la pared celular, que reemplaza parcial o totalmente a la celulosa de los vegetales superiores. Como se cree que la laminarina se forma a partir de la manita, la función de ésta en el alga puede considerarse como de simple generador de la laminarina.

Los elementos minerales potasio, sodio, calcio y magnesio están combinados en la planta viva con la algina formando compuestos coloidales. En cambio, no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre la forma de estar combinados en el alga el fósforo y el yodo.

La laminarina es soluble en agua y también ciertos alginatos. Según Dillon y McGuiness (4), la desecación destruye el carácter coloidal de los compuestos metálicos del ácido alginico, y mientras elementos como el calcio y el hierro eran solubles en el compuesto coloidal, al quedar libres sus iones se hacen insolubles. Este hecho puede explicar porqué la algina obtenida de planta fresca deja un tanto por ciento de cenizas (de un 3 a un 10 por 100) mucho mayor que la obtenida de planta seca (0,6-0,7 por 100). Lo mismo que ocurre al desecarse la planta con los alginatos de estos metales, ocurrirá también con los de los metales alcalinos, y al quedarse éstos libres del complejo coloidal pueden pasar a la superficie del alga cristalizados como sales minerales.

La manita que está disuelta en la planta fresca, al desecarse ésta es natural que cristalice fuera de las células. Ello se comprueba porque es fácil demostrar su presencia en dichas cristalizaciones, pu-

diendo apreciarse a veces en éstas un gusto dulzón determinado por el dominio de la manita.

Para estudiar la influencia de un lavado previo en el beneficio industrial de algas pardas se empezó por hacer unas determinaciones de cenizas totales (2) en la misma alga (*Saccorhiza bulbosa*, Santander, julio de 1947) lavada y sin lavar; se obtuvieron los siguientes resultados:

Cenizas en algas sin lavar	43,66 %
» » » lavadas	18,75 »

Después se hicieron otras determinaciones paralelas de los elementos útiles de las cenizas. Se empezó por el fósforo (2), y los resultados no acusaron diferencia importante entre las algas sin lavar y las lavadas:

Fósforo en algas sin lavar	0,1823 %
» » » lavadas	0,1888 »

Por el escaso contenido en yodo de la especie en estudio (5) no hicimos su determinación, aunque es presumible que ocurriese con él cosa parecida a lo que sucede con el fósforo.

La determinación de los alcalinos totales (2) dió los resultados que siguen:

Cloruros alcalinos en algas sin lavar	34,16 %
» » » » lavadas	9,65 »

Por comparación de estos resultados con los obtenidos en la determinación de cenizas se ve que la diferencia entre cenizas de algas sin lavar y lavadas, y la diferencia entre los alcalinos totales de las mismas, son prácticamente equivalentes:

Diferencia entre cenizas	24,91
» » alcalinos	24,51

Esto lleva a admitir que la casi totalidad de los compuestos minerales del alga que han eflorescido con la desecación de la planta son las sales alcalinas.

Se determinó luego el potasio en los alcalinos totales (2). Este dato era de sumo interés para aclarar si las sales encontradas en la

superficie de la planta seca procedían de ella misma o tenían un origen extraño.

Es bien conocida (6) la peculiaridad característica de las algas de concentrar en grandes proporciones algunos elementos, que en el mar se encuentran en cantidades pequeñísimas, como el yodo, que en la cantidad de 2,5 mgrs. por litro, es concentrado por las laminarias de 500 a 1.000 veces. Asimismo el potasio, cuya relación al sodio en las sales marinas es de 1 a 30, aumenta tan considerablemente en las algas, que en las laminarias gigantes americanas llega a ser la cantidad de potasio triple de la del sodio. Por tanto, si el lavado disminuía sensiblemente el tanto por ciento de potasio, quedaba aclarada la procedencia algínica de las cristalizaciones salinas superficiales.

En las algas sin lavar se encontró un 14,95 por 100 de potasio, porcentaje superior al de los alcalinos totales de las algas lavadas. En éstas se obtuvo un 3,98 por 100 de potasio. La relación de sodio a potasio se mantiene con pocas discrepancias:

Sodio (%) de algas sin lavar.	19,21	
		= 1,29
Potasio (%) » » » 	14,95	
Sodio (%) de algas lavadas	5,67	
		= 1,42
Potasio (%) » » 	3,98	

Estos números indican que las sales alcalinas superficiales del alga sin lavar proceden de ella, y que el segundo lavado reduce el potasio a una cuarta parte del total.

Para ver si el lavado disolvía algo de los coloides de alga, se hicieron determinaciones de algina (2), con los siguientes resultados:

	Extracto seco o/o	Algina L/7
Algas sin lavar	51,08	17,69
» lavadas	32,34	21,16

Por estos números se ve que el contenido en materia extractiva es distinto entre algas lavadas y algas sin lavar. Para saber si el alga pierde también ácido algínico con el lavado hay que reducir los

cálculos a igualdad de circunstancias. El exceso salino que se sustrae por lavado es de 18,74 por 100 (de la diferencia 51,08-32,34). Calculemos ahora proporcionalmente cuál es el que corresponde a la sustancia pesada y se resta este exceso de dicha cantidad. Con este número y la algina pesada en la determinación se calcula el tanto por ciento correspondiente:

	Extracto seco %	Algina %
Algas sin lavar.	32,34	21,83
» lavadas	32,34	21,16

Esto indica que el contenido alginico del alga no se ha modificado por el lavado, es decir, que el lavado no disuelve los ficocoloides.

Del conjunto de resultados se saca la consecuencia de que si han de aprovecharse en ellas el potasio y la manita, las algas no deben lavarse después de secas, porque aunque este lavado no afecte a su contenido en fósforo, yodo y ficocoloides, se lleva parte de la manita y parte importante del potasio. El lavado ha de limitarse, pues, al que se hace recién recolectadas con agua de mar y luego con agua dulce.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SAUVEGAU: Utilisation des algues marines. Doin. París, 1920, pág. 19.
- (2) VAL, M.^a JESÚS DEL, y DOLORES G.^a PINEDA: Ensayos de algas marinas industriales. *Bol. Inst. Esp. Ocean.*, 1949, núm. 13.
- (3) TSENG, C. K., in ALEXANDER: «Colloid Chemistry», vol. VI, 1946, pág. 662.
- (4) DILLON, TH., y MCGUINNESS A.: 1931, Alginic acid. Its mode of occurrence and its constitution. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 20: 129-133.
- (5) PARGA PONDAL, I.: El contenido en yodo de las principales algas marinas de las costas de Galicia. Santiago, 1927.
- (6) MONTEQUI, R.: Composición y aplicaciones de las algas marinas. *Ion*, 1945, núm. 44 y 45, pág. 189.



Digitized by the Internet Archive
in 2025

SOBRE EL AISLAMIENTO DE LOS COMPONENTES GLUCIDICOS DE LAS ALGAS PARDAS

por

M.^a JESUS DEL VAL y DOMINICA MONTEQUI

El peculiar interés industrial de las algas pardas se debe hoy, sobre todo, a sus componentes glucídicos. El conocimiento de éstos ha introducido un cambio radical en el aprovechamiento de las algas. Estimadas desde antiguo por sus usos, ya como abono, ya como materia prima de diversas sustancias minerales, fueron revalorizadas a partir de fines del siglo pasado, cuando Stanford descubrió la algina, que actualmente tiene múltiples aplicaciones. Desde entonces, las industrias algínicas han ido evolucionando hasta hacer del beneficio de la algina el objeto principal de ellas, porque, hasta ahora, son las algas la fuente exclusiva de tan importante producto. Los ficocoloides procedentes de plantas marinas tienen importantes diferencias constitutivas con los productos análogos elaborados por las terrestres (1). La algina es el componente característico de las algas pardas. Los glúcidos de las algas rojas son también interesantes y objeto de estudio y aprovechamiento en todo el mundo. Para España, creemos de mayor interés las algas pardas porque son más abundantes en nuestras costas (2). En todo el litoral cantábrico y atlántico se dan los fucus: el *Fucus platycarpus* Thur., el *Fucus vesiculosus* L., el *Fucus serratus* L.; también las laminarias, *Laminaria flexicaulis* Le Jol., *Laminaria Cloustonii* Le Jol., *Laminaria Saccharina* Lamour. La *Saccorhiza bulbosa* De la Pyl., no muy apreciada hasta ahora por su escaso contenido en yodo, es, sin embargo, interesante para la obtención de algina. Citemos, finalmente, la *Himanthalia lorea* Lyngb., a cuyo cuerpo reproductor se denomina

«correas» vulgarmente, a la que se ha atribuído gran riqueza en ácido algínico.

Además de la algina contienen las algas pardas otros componentes glucídicos de aplicación industrial: la manita, la laminarina y la fucoidina. Este último es el peor conocido; pero de la manita y laminarina se han hecho numerosos estudios, ya sobre las variaciones estacionales de su contenido en las algas, ya acerca de la constitución de la laminarina. Investigaciones recientes efectuadas con laminarias de la costa irlandesa (3) confirman la conclusión de que el contenido en laminarina descende a medida que se enriquece la planta en ácido algínico. El porcentaje máximo de algina, que corresponde a marzo-abril, coincide con el mínimo de laminarina, y el máximo de ésta, que es en septiembre, con el mínimo de algina.

La manita interesa industrialmente por su empleo en Farmacia, donde se usaba desde antiguo el producto obtenido a partir del fresno *Fraxinus ornus* L., resultando muy caro. Desde 1939 se cuenta con procedimientos industriales para extraerla de las algas (4). De la manita pueden obtenerse resinas artificiales que aventajan a las derivadas de la glicerina en su mayor resistencia a la acción del agua. Se recomienda también en la alimentación de los diabéticos. Sus derivados tienen muchas y muy distintas aplicaciones: en la fabricación de explosivos, en cosmética, en pinturas, etc. (2).

La laminarina es un subproducto interesante de la obtención del ácido algínico. Aún no tiene muy determinadas sus aplicaciones prácticas, pero el hecho de que por hidrólisis sea capaz de dar glucosa la convierte en una sustancia útil desde el punto de vista industrial. Sometiéndola a procesos de fermentación puede emplearse para obtener alcohol de algas.

La fucoidina no se beneficia todavía técnicamente, aunque también se ha pensado en sus posibilidades (2), siendo una de ellas como sustitutivo de la goma arábiga. Pero, sobre todo, la algina puede considerarse hoy como un producto industrial de primer orden (5 y 6).

La constitución química de estos glúcidos ha quedado determinada gracias a trabajos ingleses e irlandeses, principalmente; pero como estos estudios se han hecho sólo con algunas de las algas más importantes, queda la duda de si en las distintas especies presentarán dichos productos diferencias constitucionales (7).

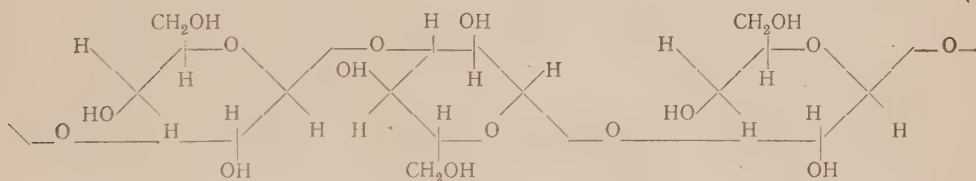
Por orden de sencillez nos encontramos primero con la manita,

que es el único de estos glúcidos ya caracterizado con anterioridad a su hallazgo en las algas:



y que se diferencia de todos los otros por su carácter no coloidal.

Se cree que por oxidación y polimerización de la manita se forma la laminarina, polisacárido de reserva de las algas. Esta, descubierta por Schmiedeberg (8), es soluble en agua y guarda ciertas semejanzas constitutivas y funcionales con el almidón de las plantas terrestres. Krefting (9) y Torup (10) la obtuvieron por extracción con agua de barita de la *L. digitata* seca. Kylin (11) la preparó de varias especies, pero la consideraba como una mezcla de polisacáridos. Colin y Ricard (12) la aislaron también, pero no adelantaron nada el estudio de su constitución. Bary (13) demostró que la laminarina está formada exclusivamente por glucosa, y dió como posible fórmula la siguiente:

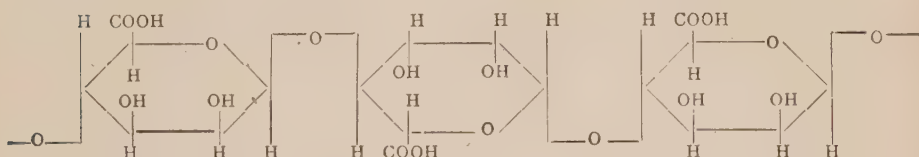


constituída por la unión lineal de 16 elementos de una glucopirano-sa unidos con enlace 1-3- β -glucosídico. No obstante, los ensayos por el método Haworth-Hirst (14) parecen indicar la existencia de una cadena mucho más larga, con unas 74 glucosas. Las recientes investigaciones de la constitución química de la laminarina se han llevado a cabo por Hassid (15).

A esta poliosa característica de las laminarias, siguen en complicación los ésteres sulfúricos de las algas. Como tales se han caracterizado todas las gelosas de las algas rojas, el agar, la carragae-nina, la iridoficina y la funorina, sales de dichos ésteres, ya cálcicas y poco solubles en agua, como el agar, o más solubles, como la carragaenina y la iridoficina; que se consideran como sales de magnesio y sodio (7). En las algas pardas estos ésteres sulfúricos tienen su representante en la fucoidina, que ha sido estudiada, entre otros, por Lunde (16), y se admite que su constitución es (2) $(\text{RR}' - \text{OSO}_2 - \text{Me})_{11}$

donde Me puede ser sodio, potasio, calcio o magnesio; R es todavía desconocido, y R' corresponde a una molécula de fucosa.

La algina, sal de calcio del ácido alginico, constituye la mayor parte del tejido celular de las feofíceas. El ácido alginico es un poliurónido formado por la unión de muchas moléculas de ácido manurónico. La estructura química de este ácido ha sido objeto de muchos estudios, que han permitido establecer que el ácido manurónico está unido en forma lineal con enlace 1-4 (7):



Las primeras investigaciones de los glúcidos en las algas no fueron hechas con fines técnicos: Standford descubre la algina trabajando con las algas de Escocia y se dedica a estudiar su composición y su contenido en ellas; lo mismo hace Krefting en Noruega. Después de esto pasan varios años sin que los componentes glúcídicos de las algas despierten interés, y en 1913 Kylin inicia sus interesantes trabajos sobre la bioquímica de las algas con fines puramente científicos y sin preocupaciones industriales. Ya en 1930, Ricard estudia las variaciones estacionales de las algas en el contenido de estos glúcidos, empleados industrialmente en América desde diez años antes. Con estos fines se ensayan nuevas técnicas orientadas más bien que a la determinación del contenido absoluto de estas sustancias en las algas, a conocer el rendimiento que pueda lograr la industria, y se busca el aislamiento de todos estos componentes útiles. Nosotros hemos abordado el problema de la algina en un trabajo anterior (17). La técnica que allí se sigue es la misma que indica López Gómez (18), con algunas modificaciones, y que no difiere fundamentalmente de las descritas por Kylin (19) y Ricard (20), ni tampoco de las más modernas (21). El objeto de este nuevo trabajo es poner en punto las técnicas de aislamiento de la manita y la laminarina.

Para llevar a cabo la separación de glúcidos, según Ricard (20), hemos tenido que hacer una serie de tanteos, porque toda la técnica la encontrábamos imprecisa y falta de detalles. En líneas generales, para hacer la separación de manita, laminarina y algina operamos

así: Las algas secadas al aire son sometidas a varios tratamientos con alcohol de 85° B. y hervidas a reflujo, con lo que se separa la manita de la laminarina y algina. El residuo de algas, después de bien escurrido, se trata con agua fría, filtrando y repitiendo el tratamiento hasta agotarlas en laminarina, que de este modo se separa de la algina. En fin, con el residuo de algas se sigue el tratamiento alcalino, que conduce al aislamiento de la algina.

Extracción.—Partimos de 20-25 grs. de algas bien pulverizadas, hacemos cuatro-cinco extracciones con alcohol de 85° B.; empleamos 200 c. c. de alcohol y unas perlas de vidrio para la primera extracción y hervimos a reflujo unas dos horas. Filtramos por filtro de pliegues en caliente, decantando el extracto alcohólico. En la segunda extracción alcohólica operamos lo mismo, pero poniendo 150 centímetros cúbicos de alcohol; y en la tercera y cuarta extracciones 100 c. c. y filtramos el vacío en Buchner escurriendo bien las algas, y además lavando con alcohol. Hicimos otra quinta extracción alcohólica con 100 c. c. de alcohol y el filtrado se recogió aparte para ensayar manita y ver si fueron suficientes los tratamientos anteriores para agotar las algas de manita. En el extracto alcohólico se procedió a determinar o aislar la manita.

Decoloración.—El extracto alcohólico está fuertemente coloreado de verde y se suele sedimentar un poso salino, que se separa. Para la decoloración empleamos carbón animal (el acetato de plomo no ha ido bien). Para unos 550-600 c. c., que es el volumen total de extracto alcohólico, se adicionan 40 grs. de carbón animal y unas perlas de vidrio, hierve a reflujo durante tres horas y filtra por filtro de pliegues y de banda azul. Al filtrado le queda un poco de color amarillo verdoso, y para decolorarlo se hierve a reflujo durante dos horas con 20 grs. de carbón. Se filtra y se mide el filtrado recogido. Este extracto alcohólico apenas si tiene color y está muy transparente.

Obtención de extracto seco y determinación de manita mediante la pérdida por calcinación.—El extracto alcohólico se destila hasta pequeño volumen (unos 70-40 c. c.); como indicación práctica diremos que suele interrumpirse la destilación cuando ya se hace lenta. Entonces se pasa el residuo a una cápsula tarada y se evapora a sequedad en baño de maría o de arena no muy caliente, tomando al final las necesarias precauciones para que no se pierda nada de sustancia, y se deseca después en la estufa a 80-90° hasta peso constante. Se

toma ahora una parte del extracto seco y se calcina a unos 550°; las cenizas que quedan son impurezas salinas que acompañan a la manita, y la diferencia de peso del extracto seco antes y después de la calcinación es considerada como manita.

Aislamiento de manita a partir del extracto seco.—El extracto seco que queda después de haber separado el que hemos de calcinar, se pesa y disuelve en un volumen apropiado de alcohol de 90° (para 5 grs. de extracto, según las cenizas, en 25-50 c. c.) y filtra en caliente por filtro de pliegues, empleando para esto embudo sin parte estrecha. Para que la manita cristalice bien, se deja en la vasija colectora, rodeada de hielo, dos o tres días. Después de esto se filtra, seca y pesa para ver el rendimiento de la manita aislada. En el cuadro I se indican los resultados y un resumen de la técnica.

Esta técnica se ha compuesto teniendo en cuenta la citada de Ricard (extracción alcohólica) y la de Kylin (11) (pesadas, purificación y cristalización), aprovechando las ventajas que encontramos en cada una. Kylin extrae la manita con agua y nosotros encontramos que la extracción alcohólica que recomienda Ricard es más completa y rápida. En cambio, Ricard no aísla y pesa la manita, sino que la determina polarimétricamente (22).

Para aislar la laminarina no nos dió resultado el método que indica Ricard, fundado en tratar por agua fría las algas en las que se ha agotado ya la manita con alcohol de 85° B. Tseng (21) describe un procedimiento industrial para aislar los glúcidos, y nosotros lo adaptamos al laboratorio y lo ensayamos, sobre todo, para lograr extraer la laminarina. Consiste en tratar las algas secas por una solución de cloruro cálcico, recoger ésta, concentrarla y añadir alcohol hasta que el conjunto tenga una concentración de 85° B.; entonces, la laminarina, que ha debido pasar toda a la solución de cloruro cálcico, precipitará, pues es insoluble en aquella solución hidroalcohólica. Procedimos del siguiente modo: se parte de unos 20 grs. de algas que se dejan veinticuatro horas en maceración con 150 centímetros cúbicos de solución de cloruro cálcico al 1 por 100. Se filtra por paño en la crucera y se lava el residuo de algas con agua varias veces, recogiendo estos líquidos del lavado sobre el filtrado hasta un volumen de unos 500 c. c. Después este líquido se evapora hasta un volumen de unos 50 c. c., y se añade alcohol de 96° B. hasta conseguir una concentración de 85° B. Entonces la precipitación de la laminarina debe ser completa; se filtra al vacío, se seca y se

pesa. Después, para purificar la laminarina obtenida se le disuelve otra vez en cloruro cálcico y se vuelve a precipitar con alcohol. Con esta técnica obtuvimos los resultados que se consignan en el cuadro II.

Finalmente, se hicieron ensayos de marcha de aislamiento de glúcidos, con objeto de hacer la extracción de manita, laminarina y algina de la misma porción de algas. Primero se trataron las algas por alcohol para extraer la manita; el residuo se trató por la solución de cloruro cálcico hasta agotar la laminarina, y estas algas agotadas en laminarina y manita se trataron por la solución de carbonato sódico para aislar la algina por el procedimiento ya descrito por nosotros en otra ocasión (17). Otra cantidad de algas se trató luego por la solución de cloruro cálcico para obtener la laminarina; después de separar ésta por filtración, aislamos la manita contenida en el filtrado alcohólico. En el residuo de algas se determinó también la algina. Y se hizo luego otra determinación de este glúcido directamente, de otra porción de algas, para comparar resultados. Los números que obtuvimos en todas estas determinaciones van en el cuadro III.

Las técnicas para determinación de manita y laminarina dan mejor resultado aplicadas directamente a las algas secas usando una muestra distinta para la extracción de cada glúcido. Se recomienda para cada determinación partir de una porción nueva de la muestra de algas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) TSENG, C. K. in ALEXANDER. 1946. «Colloids Chemistry», VI, p. 629.
- (2) MONTEQUI, R. 1945. *Composición y aplicaciones de las algas marinas*. «Ión», V, 44 y 45, p. 189.
- (3) DILLON. 1943. «Chem. Age» (London), 49, 279-283.
- (4) MAYER, J. 1941. «L. ind. Chim.», 28, 89. («Ión», agosto 1943, p. 509.)
- (5) TSENG, C. K. 1946. «Scripps. Ins. Ocean. Univ. California». («Ión», abril 1949. *Los coloides de algas y sus aplicaciones en América*.)
- (6) TSENG, C. K. 1946. «Scripps. Ins. Ocean. Univ. California». («Ión», junio 1949. *Los coloides de algas en las industrias textiles*.)
- (7) MARINI BETTOLO, G. B. y JUAN IBÁÑEZ. 1948. *Ricerche chimice sulle alghe del Cile*. «La Chimica é L'Industria», núm. 8. p. 195.
- (8) SCHMIEDEBERG. 1885. *Tegeblatt der 58 Versammlung Deutschen Naturforscher und Ärzte in Strasburg*.
- (9) KREFTIG. 1909. «Pharmacie», 6, 151-153.
- (10) TORUP. 1909. «Pharmacie», 6, 153-155.

- (11) KYLIN, H. 1915. «Z. physiol. ch.», 94, 672.
- (12) COLIN, H. y RICARD, P. 1929. «Comp. Rend. Acad. Sc.», 188, 22, p. 1.449.
- (13) BARY. 1938. «Sci. proc. Roy. Dublin Soc.», 21, 615-622.
- (14) TSENG, C. K.: ALEXANDER. 1946. «Colloids Chemistry», VI, 669.
- (15) HASSID. 1944. «An. rev. Biochem.», 13, 59-92.
- (16) LUNDE, G. 1937. «Z. f. angew. Chem.», 50, 731.
- (17) VAL, M.^a J. DEL y D. GARCÍA, M.^a. 1949. *Ensayos de algas marinas industriales*. «Bol. Inst. Español de Oceanografía», 13.
- (18) LÓPEZ GÓMEZ, M. 1933. «Inst. Esp. Ocean.». Notas y resúmenes, II, 74.
- (19) KYLIN, H. 1918. «Z. physiol chem.», 101, 720.
- (20) RICARD, M. P. 1931. «Bull. Soc. Chim. Biol.», 13, 417-435. .
- (21) TSENG, C. K.: ALEXANDER. 1946. «Colloids Chemistry», VI, p. 693.
- (22) BADREAU, J. 1921. «J. pharm. chim.», 24, 12.

CUADRO I

Gramos de algas	Extracciones alcohólicas	Horas de ebullición	Extracto alcohólico total (c. c.)	c. c. extracto alcohólico después de decoloración	EXTRACTO SECO A PARTIR DEL ALCOHÓLICO		Grs. de extracto seco para calcinar	CENIZAS DEL EXTRACTO		MANITA	
					Gramos	Por 100		Gramos	Por 100	Pérdida por calcinación — Por 100	Aislada por cristalización Por 100
22,64	4	2	675	600	7,4120	36,84	0,6209	0,3358	19,93	16,91	14,05
22,64	4	2	675	570	6,9601	36,42	0,6306	0,3472	19,44	16,98	14,27
19,90	4	2	630	535	5,5795	33,01	0,6514	0,3808	19,30	13,71	12,26
22,64	4	2	645	550	6,2475	32,57	0,8338	0,4860	18,87	13,50	11,27

(Estas determinaciones se han hecho en *Laminaria Digitata* de Santander, la primera del 18 de agosto de 1947 y la segunda del 1 de septiembre del mismo año.)

CUADRO II

ESPECIE, FECHA Y PROCEDENCIA	gr. de algas	c. c. de sol. de Cl_2/Ca al 1 %	c. c. del liquido total recogido	c. c. del liquido concentrado	LAMINARINA			MANITA	
					gr.	%	%/ después de purificada	grs.	%
<i>Laminaria digitata</i> Santander	22,64	150	500	50	1,2071	5,33	1,66	1,9951	8,81
	22,64	—	550	50	1,2388	5,47	1,35	2,0885	9,26
1-9-1947	17,97	—	570	50	0,5093	2,83	—	0,5392	3,03
	17,52	—	560	50	0,4490	2,56	—	—	—

CUADRO III

ESPECIE, FECHA Y PROCEDENCIA	MANITA		LAMINARINA		ALGINA		
	% obtenido directamente de algas nuevas	% obtenido de algas ya agotadas en laminarinas	% obtenido directamente de algas nuevas	% obtenido de algas ya agotadas en manita	% obtenido directamente de algas nuevas	% obtenido de algas agotadas en manita y laminarina	% obtenido de algas agotadas en laminarina y manita
18-8-1947 <i>Laminaria digitata</i> Santander	14,16	9,06	5,40	2,22	16,88	19,42	18,32
1-9-1947	11,76	3,03	2,69	2,45	18,09	19,24	22,09

- 24.—Emilio ANADÓN: «Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel)».
- 25.—E. JIMENO, S. MEDINA-CASTELLANOS y J. ARAVIO-TORRE: «Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. II. Estudio de la protección activa de los pigmentos».
- 26.—M. OLIVER: «Estudios sobre el Espadín (*Clupea sprattus* L.) de la costa noroeste de España».
- 27.—Josefa SANZ-ECHEVERRÍA: «Notas sobre otolitos de peces procedentes de las costas del Sáhara. Segunda parte».
- 28.—Guillermo COLOM: «Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Estudio de los Foraminíferos de muestras de fondo recogidas entre los Cabos Juby y Bojador».
- 29.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: «Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Observaciones sobre los sedimentos recogidos entre los Cabos Juby y Bojador».
- 30.—Luis BELLÓN: «Pesca y utilización del Boquerón y de la Sardina en las costas de Málaga».
- 31.—José M.^a NAVAZ: «Contribución al estudio de los Escómbridos de la costa vasca (atún, bonito y melva)».
- 32.—José M.^a NAVAZ y Francisco de P. NAVARRO: «Nuevos datos sobre la sardina y la anchoa de la costa vasca».
- 33.—R. FERNÁNDEZ y F. de P. NAVARRO: «Observaciones sobre la sardina de Santander (octubre de 1948 a octubre de 1949)».
- 34.—Emma BARDÁN y F. de P. NAVARRO: «Nuevos datos sobre la sardina de Málaga».
- 35.—Miguel MASSUTÍ, Teresa VALLS y F. de P. NAVARRO: «Nuevas observaciones sobre la sardina y la alacha de Baleares».
- 36.—Fernando LOZANO: «Notas sobre el Bonito del Norte o Albacora [*Germolus* (Gml.)] de Galicia».
- 37.—Miguel MASSUTÍ y Francisco de P. NAVARRO: «Tintinidos y Copépodos planc-tónicos del Mar de Alborán (Campaña del «Xauen» en agosto y septiembre de 1948)». (Con una breve necrología del Dr. Massutí).
- 38.—«Campaña del «Malaspina» en enero de 1950 en aguas del Sáhara, desde Punta Durnford a Cabo Barbas».
- 39.—M.^a Dolores GARCÍA PINEDA: «Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas».
- 40.—M.^a Jesús DEL VAL y Dominica MONTEQUI: «Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas».

NOTA.—Pedidos y correspondencia al Sr. Secretario del INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA, Alcalá, 27. Madrid.

